

JP 08-171901 A

published on July 2, 1996

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-171901

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/04	A		
	4/02	D		
	4/62	Z		
	4/66	A		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数40 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平7-260377

(22) 出願日 平成7年(1995)10月6日

(31) 優先権主張番号 特願平6-256418

(32) 優先日 平6(1994)10月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 川上 総一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 三品 伸也

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 小林 直哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

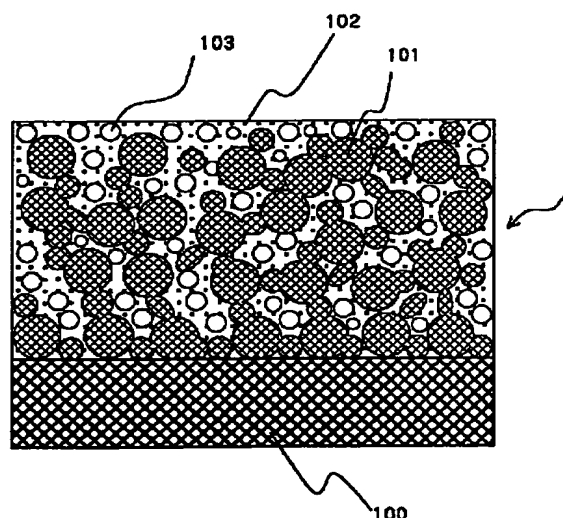
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用負極、該負極を有する二次電池及び電極の作製方法

(57) 【要約】

【課題】 サイクル寿命が長く、かつ、エネルギー密度の高い、負極活物質がリチウム又は亜鉛から構成される二次電池を提供する。

【解決手段】 少なくとも負極、セパレーター、正極、電解質、集電電極、電池ケースから形成された二次電池において、前記負極が、少なくとも集電体、導電体、電池反応に関与するイオンは透過するが充電時の負極に析出する負極活物質は透過しにくい絶縁体又は半導体、並びに空隙率10%以上の空隙又は細孔から構成されることを特徴とする。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも導電体と、電池反応に関与するイオンは透過するが充電時の負極に析出する負極活物質は透過しにくい絶縁体又は半導体とを有する負極活物質保持体を有する二次電池用負極において、前記負極活物質保持体は空隙率10%以上の空隙を有することを特徴とする二次電池用負極。

【請求項2】 前記負極の細孔分布のピークが、0.15nm以上100nm以下にある請求項1記載の二次電池用負極。

【請求項3】 前記負極の絶縁体又は半導体が、有機高分子、無機高分子、有機高分子と無機高分子の複合体から選択されるいずれか1種類の材料を有する請求項1又は2に記載の二次電池用負極。

【請求項4】 前記負極の導電体が、球状粉体、フレーク状粉体、鎖状粉体、繊維、スポンジから選択される少なくとも1種類以上の形状を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項5】 前記負極の絶縁体又は半導体が、前記負極の導電体を被覆している請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項6】 前記負極の絶縁体又は半導体が、前記負極の導電体同士を結着している請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項7】 前記負極の絶縁体又は半導体及び前記負極の導電体と接する集電体を有する請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項8】 前記負極の絶縁体又は半導体が、前記負極の導電体を前記集電電極に接着させていることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項9】 前記負極の導電体の比表面積が、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項10】 前記負極の絶縁体又は半導体が、電池反応に関与するイオンより大きな隙間のある分子構造を有している請求項1～9のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項11】 前記負極の絶縁体又は半導体が、電池反応に関与するイオンは透過するが充電時の負極に析出する負極活物質は透過しにくい分子構造又は細孔を有している請求項1～9のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項12】 前記負極の絶縁体又は半導体が、電解質又は電解液に対して反応若しくは溶解せずに安定である請求項1～11のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項13】 前記負極の絶縁体又は半導体が、電子供与性の元素若しくは基を有している請求項1～12のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項14】 前記電子供与性の元素が、不対電子、対電子、d電子のうちいずれか1つを有している請求項13に記載の二次電池用負極。

【請求項15】 前記電子供与性の基が、 π 電子を有している請求項13に記載の二次電池用負極。

【請求項16】 前記電子供与性の元素が、酸素、窒素、イオウのうち少なくとも1つの元素を有している請求項13に記載の二次電池用負極。

10 【請求項17】 前記負極の絶縁体又は半導体が、大環状化合物の構造を有している請求項1～16のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項18】 前記負極の絶縁体又は半導体が、芳香族環の構造を有している請求項1～16のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項19】 前記負極の絶縁体又は半導体が、フッ素樹脂である請求項1～18のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項20】 前記負極の絶縁体又は半導体が、エーテル結合の構造を有している請求項1～19のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

20 【請求項21】 前記負極の絶縁体又は半導体が、カルボニル基を有している請求項1～20のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項22】 前記負極の絶縁体又は半導体が、リン原子と窒素原子による二重結合を有している請求項1～21のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項23】 前記負極の絶縁体又は半導体が、ガラス状の金属酸化物から構成されている請求項1～22のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

30 【請求項24】 前記負極の絶縁体又は半導体が、架橋した高分子構造を有している請求項1～23のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項25】 前記負極の導電体が、前記負極の絶縁体又は半導体の中に分散している請求項1～24のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項26】 前記負極の導電体が、炭素、グラファイト、ニッケル、アルミニウム、銅、ステンレススチール、チタニウム、白金、及びそれらの合金から選択された少なくとも1つの材料からなる請求項1～25のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

40 【請求項27】 前記負極活物質が、リチウムである請求項1～26のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項28】 前記負極活物質が、亜鉛である請求項1～27のいずれか1項に記載の二次電池用負極。

【請求項29】 少なくともセパレータ、正極、電解質及び負極を有する二次電池において請求項1～28のいずれかに記載の負極を有する二次電池。

50 【請求項30】 前記正極が、少なくとも正極活物質、導電体、絶縁体又は半導体、並びに空隙率5%以上の空隙を有する請求項29に記載の二次電池。

【請求項31】 前記正極の空隙分布のピークが、0.2nm以上100nm以下にある請求項29又は30に記載の二次電池。

【請求項32】 前記正極の絶縁体又は半導体が、有機高分子、無機高分子、有機高分子と無機高分子の複合体から選択されたいずれか1種類の材料を有する請求項29～31のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項33】 前記正極の導電体が、球状粉体、フレーク状粉体、鎖状粉体、繊維、スポンジから選択された少なくとも1種類以上の形状を有する請求項29～32のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項34】 前記正極の絶縁体又は半導体が、電子供与性の元素若しくは基を有している請求項29～33のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項35】 前記電子供与性の元素が、不對電子、対電子、d電子のうちいずれか1つを有している請求項34に記載の二次電池。

【請求項36】 前記電子供与性の基が、 π 電子を有している請求項34に記載の二次電池。

【請求項37】 前記電子供与性の元素が、酸素、窒素、イオウのうち少なくとも1つの元素を有している請求項34に記載の二次電池。

【請求項38】 導電体、絶縁体又は半導体、及び空隙形成物質からなる塗布材を、集電体からなる基体上に付与する行程aと、前記塗布材中の空隙形成物質を溶出して空隙を形成する行程bとを有することを特徴とする請求項1～28のいずれかに記載の負極を有する電極の作製方法。

【請求項39】 前記工程aと工程bとの間に前記塗布材を乾燥又は反応させる工程を有する請求項38に記載の電極の作製方法。

【請求項40】 前記工程aにおいて、前記塗布材の付与はディッピング法、スプレー法、コーター法、スクリーン印刷法、ローラー塗布法から選択される方法を用いて行われる請求項38に記載の電極の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、二次電池用負極及び該負極を有する二次電池及び電極の作製方法に関し、さらに詳しくは、リチウムや亜鉛などの金属のデンドライトの発生を抑制することが可能な二次電池用負極及び該電極を有する二次電池及び電極の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、大気中に含まれるCO₂ガス量が増加しつつある。CO₂には温室効果があるとされるので地球の温暖化が生じると予測されている。このため、CO₂ガスを多量に排出する火力発電所は、新たに建設することが難しくなっている。また、火力発電所は燃料の燃焼にともないNO_x、SO_x、CO、CO₂、炭化水素なども発生させるため、充分な環境対策を求めら

れており、このような点からも新たな建設には障害が増している。火力発電などによる発電量を短時間に増減させることは難しく、エネルギー効率面からみてもあまり好ましくない。

【0003】そこで、火力発電所などの発電機などによって作られた電力の有効利用法として、夜間電力を一般家庭などに設置した二次電池に蓄えて、これを電力消費量が多い昼間に使用するという、いわゆるロードレベリングが提案されている。

【0004】また、現在使用されているガソリンエンジンやディーゼルエンジンをういた自動車の代わりとして期待の大きい、大気汚染物質を排出せず環境に対して汚染度の低い電気自動車用途では、より一層の実用性能向上のために高エネルギー密度の二次電池の開発が期待されている。さらに、ブック型パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、ビデオカメラ及び携帯電話などのポータブル機器の電源用途では、小型・軽量で高性能な二次電池の開発が急務である。

【0005】加えて、太陽電池によって発電された電力をレベリングしたり夜間に効率よく使用するため、あるいは、風力発電や波力発電によって発電された電力をレベリングして効率よく使用するために、より一層高性能な二次電池が求められている。

【0006】このような小型・軽量で高性能な二次電池としては、例えば、リチウムイオンを層間化合物に導入したものを正極活物質に、カーボンを負極活物質に用いたロッキングチェアー型リチウムイオン電池の開発が進み、一部実用化されつつある。

【0007】しかし、現状のリチウムイオン電池では、カーボンを負極活物質としているため、金属リチウムを負極活物質に使用したとき高エネルギー密度が得られるという、リチウム電池が本来有している潜在的高性能を発揮していない。リチウム金属を負極に用いる高容量のリチウム蓄電池が実用化されない理由は、充放電の繰り返しによって発生し、短絡の主要原因になるリチウムのデンドライトの発生を抑えることが難しいためである。

【0008】リチウムのデンドライトが成長して負極と正極が短絡状態となった場合、電池の持つエネルギーがその短絡によって短時間で消費されることによって発熱したり、電解液の溶媒が分解してガスを発生することによって内圧が高まったりして電池を破損してしまう場合がある。この対策として、リチウムの急激な反応性を抑えるため、負極にリチウムとアルミニウムなどからなるリチウム合金を用いる方法も提案されている。しかしながらこの場合、サイクル寿命が短いため広範囲な実用化には至っていないのが現状である。

【0009】一方、JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY 22 (1992) 620-627 には、表面がエッチング処理されたアルミニウム箔を負極として用いたリチウム二次電池の報告が掲載されている。しかし、充放電サイクル

を実用域まで繰り返した場合、アルミニウム箔が膨張収縮を繰り返す結果、亀裂が発生して、集電性が低下するとともに、デンドライトの成長が起こり易い。したがって、このような構成にしても実用レベルで充分使用可能なサイクル寿命を有する二次電池は得られていない。

【0010】また、ニッケル亜鉛電池、空気亜鉛電池などの亜鉛二次電池においても、充放電の繰り返しによって、亜鉛のデンドライトが発生し、セパレータを貫通して、亜鉛負極と正極が短絡してしまうため、充分なサイクル寿命を達成できていないという問題があった。

【0011】したがって、リチウム二次電池や亜鉛二次電池では、エネルギー密度の増大やサイクル寿命の長期化が強く望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、エネルギー密度が高く、かつ、サイクル寿命が長い二次電池、特に、負極活性物質としてリチウム又は亜鉛を使用する二次電池及びその負極を提供することを目的とする。

【0013】また、本発明は、性能劣化もしくは低下の原因となるデンドライトの発生や成長の極めて少ない高サイクル寿命の二次電池及びその負極を提供することを目的とする。

【0014】加えて、本発明は、電極の内部抵抗の小さい電流ロスが少ない電極を有する二次電極及びその負極を提供することを目的とする。更に、本発明は、上記二次電池に用いられる電極を効率良く作製するための作製方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明の二次電池用負極は、少なくとも導電体と電池反応に関与するイオンは透過するが充電時の負極に析出する負極活性物質は透過しにくい絶縁体又は半導体を有する、負極活性物質保持体を備えた負極を有し、前記負極活性物質保持体は空隙率10%以上の空隙を有することを特徴とする。

【0016】また、本発明の二次電池は、少なくともセパレータ、正極、電解質、及び少なくとも導電体と電池反応に関与するイオンは透過するが充電時の負極に析出する負極活性物質は透過しにくい絶縁体又は半導体を有する負極活性物質保持体を備えた負極を有し、前記負極活性物質保持体は空隙率10%以上の空隙を有することを特徴とする。

【0017】さらに、本発明の電極の作製方法は、導電体、絶縁体又は半導体、及び空隙形成物質からなる塗布材を、集電体からなる基体上に付与する行程aと、前記塗布材中の空隙形成物質を溶出して空隙を形成する行程bとを有することを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明は、上記した問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、二次電池用負極が集合体上に10%以上の空隙率を有する空隙を持った負極活物

質保持体を有することで上記問題点を解決し得、上記目的を達成することを見出した。

【0019】負極活性物質保持体は、少なくとも集電体上に、あるいは集電体に電気的に接して設けられ、少なくとも導電体と電池反応に関与するイオンを透過する（好ましくは、更に充電時に負極に析出するリチウムや亜鉛のような負極活性物質を透過しないか、透過しにくい）絶縁体又は半導体を有する。

【0020】本発明の負極は、少なくとも集電体の様な基体と負極活性物質保持体とを有しており、上述したごとく負極活性物質保持体とすることで、負極の比表面積を大きくすることができる。また、上述の絶縁体又は半導体によって、負極活性物質のカチオンが充電時に負極で電子を受け取って析出しても電解液と負極活性物質とが直接接触することが少なくなるので、負極の特定箇所への電界の集中や電解液中の不純物と負極活性物質との反応が小さくなる。

【0021】負極活性物質が有する空隙は負極活性物質の析出空間となるため負極活性物質が充電により析出しても空間が確保されている。

【0022】その結果、負極は負極活性物質が析出しても膨張しないか膨張しにくくなる。そのため、負極は膨張や収縮による疲労を大幅に低減される。つまり、充放電の繰り返しによる負極の性能低下が抑制されるので、電池の有するエネルギー密度を高くすることが可能になる。

【0023】さらに、本発明では粉体又は繊維状の比表面積の大きい導電体を使用することによって、負極活性物質の析出の電流密度を低減できる。その結果、デンドライトの成長が抑制できる。加えて、導電体表面に析出する負極活性物質の厚みを薄くできるため、絶縁体又は半導体の膨張に伴う疲労を更に抑えることができる。これによって、デンドライトによる短絡の発生を一層回避することが可能となる。

【0024】また、負極活性物質がリチウムで導電体にグラファイトを用いた二次電池の場合には、グラファイト層間にリチウムをインターカレートするリチウムイオン電池がグラファイトの炭素原子当たり1/6以下のリチウムしか充電することができないのに対して、本発明の負極を用いた電池ではリチウムをデンドライト成長させることなく導電体表面に充電析出することができるので、炭素原子当たり1/6以上のリチウムを充電することができる。したがって、リチウム金属を負極に用いた一次電池に近い電気容量とエネルギー密度を達成することができる。

【0025】他の例としては、負極活性物質が亜鉛の場合にも充電時の亜鉛のデンドライト成長を同様に抑えることができるので、ニッケル亜鉛電池、空気亜鉛電池、臭素亜鉛電池などの二次電池化も可能になる。

【0026】なお、本発明において空隙率とは負極の集

電体を除いた部分の体積（通常は負極活物質保持体）に対する空隙の容積である。空隙の形状はどのような形であってもよく、一般には細孔形状や球状又はそれらの変形とされるが、負極活物質保持体の構成材料や製造方法によっていかなる形状もとれる。

【0027】以下本発明を図1と図2を参照しつつ説明する。図1は、本発明の二次電池の負極の好適な一例を説明するための模式断面図である。図中1は負極、100は集電体、101は導電体、102は絶縁体又は半導体、103は空隙である。

【0028】図1に示される本発明の負極は集電体100上の正極と電解液を介して対向する側に、導電体101及び絶縁体又は半導体102を有する層を有している。また、絶縁体又は半導体102中には（あるいは上記層中には）、空隙103が形成されている。

【0029】図2は、図1に示される負極1を用いた二次電池の原理的構成の一例を説明するための模式的構成図である。図中1は負極、2は正極、3は電解液、4はセパレータ、5は負極端子（－極）、6は正極端子（＋極）、7はハウジング（筐体）である。

【0030】図2に示されるように、負極1と正極2は電解液3に接して配されており、負極1と正極2とが直接接して短絡しないように、負極1と正極2との間にセパレータ4が設けられている。以下、各部について説明する。

【0031】（負極）本発明における負極としては、前述したように、例えば、少なくとも導電体、絶縁体又は半導体、空隙、集電体のような基体から構成されているものが挙げられる。

【0032】まず、負極の作製方法の一例について説明する。括弧付きの数字は、作製手順を示す。

（1）導電体、空隙を形成するための溶出可能な物質（空隙形成物質）、絶縁体又は半導体の原料の3種類を所望の空隙率になるように混合して、塗布材を作製する。

（2）必要に応じて、塗布材の中へ溶媒を添加する。

（3）塗布材を基体としての集電体の表面上に付与する。

（4）集電体の付与された部分を、乾燥又は重合反応等させる。

（5）集電体を成形する。

（6）集電体から溶出可能な物質を溶出して、空隙を形成する。

【0033】塗布材の塗布方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、コーター法、スクリーン印刷法、ローラー塗布法などが好適に適用できる。塗布材には、必要に応じて、塗布前に架橋剤あるいは重合開始剤を混合し、塗布後に熱処理あるいは紫外線や放射線などの電磁波を照射して架橋反応や重合反応のような必要な反応を起こしてもよい。塗布材を集電体の表面上に塗布

する際、粘度調整を目的として塗布材に溶媒を加えても良い。

【0034】添加する溶媒としては、リチウム電池の場合には、脱水を十分行ったものを使用するのが望ましい。溶媒の脱水方法としては、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどを用いて脱水するものが好適に挙げられる。また、溶媒の種類によっては、不活性ガス中で、アルカリ金属共存下で、蒸留することにより、不純物除去と脱水をしても良い。

【0035】他の負極の作製方法としては、例えば、導電体粉と、絶縁体の原料となるモノマー、オリゴマー、又はポリマーとを分散させた電解液に、負極となる集電体を浸し、集電体と該集電体に対向しておかれた対極間に電界を印加して集電体上に導電体粉と絶縁体とを塗着させることによって負極を形成する方法も有効である。

【0036】負極活物質の負極への導入方法としては、例えば、二次電池の充電により電気化学的に正極から負極へ導入する方法、負極形成時に導電体と負極活物質とを混合して導入する方法などが使用できる。リチウム二次電池の場合は、リチウムが水と反応し易いので、作製の容易さ、製造時の構成部品の製造及び取り扱いの容易さという点で前者の方法を用いることは好ましい。

【0037】次に、負極の空隙について説明する。本発明において、導電体を分散させた絶縁体中に設けられた空隙は、負極中で、充電時に発生する負極活物質の析出空間を確保する。この析出空間の確保によって、充放電サイクルによる負極の膨張・収縮に伴う負極の疲労を防ぐことができる。また、空隙には、電解液が浸透しやすくなりイオンの拡散を促進させる効果もある。その結果、電池のインピーダンスを低下させることも可能になる。

【0038】本発明において、負極が繊維状の物質からなる場合には、空隙とは各繊維間に生ずる隙間であり、各繊維の中にある孔を含む。

【0039】空隙の形成方法としては、上述したごとく、例えば、負極形成時に溶出可能な物質を所望の多孔率になるように混合し、必要に応じて溶媒を添加し、集電体に塗布し成形した後、溶出可能な物質を溶出して空隙を作製する方法が挙げられる。

【0040】また、例えば、低温で蒸発、分解、又は発泡する物質を負極作製時に混合した後、加温して空隙を形成する方法も挙げられる。

【0041】上述した空隙の形成方法で用いた「溶出可能な物質」としては、例えば、電解液に使用する電解質や有機溶媒が挙げられる。特に、電解質を抽出物質に使用する場合には、電池への悪影響がなく良好な負極が形成できる。電池ケース（ハウジング）に負極とセパレータと正極を挿入した後、電解液に使用する溶媒を添加するだけで電池を作製できるため、工程の簡略化が実現で

きる。また、「溶出可能な物質」として金属を用いた場合には、酸又はアルカリでエッチング溶解して溶出すればよい。さらに、「溶出可能な物質」が溶媒である場合には、加熱するか減圧にして蒸発させて除去するか、除去する溶媒と均一に混合する沸点の低い溶媒に浸して溶出する方法が好適に用いられる。

【0042】空隙の体積（容積）に相当する空隙率の測定は、水銀ポロシメータ、比表面積細孔分布測定装置、電子顕微鏡による観察などを利用して計測できる。また、空隙形成時に使用する抽出物質の混合容積からも計算で求めることができる。

【0043】二次電池の負極に空隙構造を導入することによって、充電時のデンドライト発生が抑制され、充放電効率及びサイクル寿命が著しく向上する。しかし、空隙率を大きくし過ぎると、実質的に導電体の量が少なくなり電極の抵抗が大きくなって電流ロスが増すことになる。あるいは、構造的に強度が低下しやすくなる。これらを鑑みると、導電体の抵抗率や導電体の分散状態、空隙の分布、及び負極の厚みなどによって最適な空隙率は異なってくるが、集電体を除いた負極の空隙率（負極活物質保持体の空隙率）は、10%～90%の範囲とすることが好ましく、20%～80%の範囲がより好ましい。

【0044】次に、負極の空隙の大きさとその分布について説明する。本発明の負極において、導電体表面を被覆している絶縁体又は半導体は、電池反応に寄与するイオンは透過するが析出した負極活物質は透過しにくい分子構造とされ、若しくは非常に小さい隙間又は細孔を有してよい。

【0045】本発明の空隙の大きさの下限値は、電池反応に寄与するイオンが絶縁体又は半導体を透過できるサイズによって決まる。すなわち、空隙の大きさは電池反応に寄与するイオンの直径より大きいサイズとされる。また、その上限値は、充電反応によって析出する負極活物質の結晶粒より小さいサイズとすることが望ましい。

【0046】次に、負極の導電体について説明する。本発明における負極に使用する導電体は、電池反応に関与するイオンと電子の授受を行うことである。このような導電体の材料としては、例えば、ニッケル、チタニウム、銅、アルミニウム、ステンレススチール、炭素、グラファイト、白金、パラジウム、金、亜鉛、リチウム、各種合金、及び上記材料の二種以上の混合体が挙げられる。

【0047】特に、リチウム二次電池の負極に使用される導電体としては、ニッケル、チタニウム、銅、アルミニウム、白金又はそれらから選ばれた金属を含む合金、ステンレススチール、炭素、グラファイトが好適に使用される。

【0048】また、亜鉛二次電池用の負極に使用される導電体としては、亜鉛、ニッケル、チタニウム、銅、白

金又はそれらから選ばれた金属を含む合金、ステンレススチールが好適に使用される。

【0049】導電体の形状としては、例えば、粉状、繊維状、粉状と繊維状の混合体が好適に採用できる。粉状の導電体としては、例えば、球状、フレーク状、鎖状、スポンジ状から選択される一種以上形状のものを使用する。球状、フレーク状、鎖状、スポンジ状の導電体を組み合わせて使用する場合は、導電体同士の充填密度を一層高めることが可能になり、その結果、電極の内部抵抗を一層下げることができ、電流ロスを低減できる。

【0050】負極に使用する導電体は、比表面積が、好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である粉体又は繊維状のものが望ましい。その理由は、負極の比表面積を大きくすることができ、導電体表面の電流密度が低減され、副反応や負極活物質のデンドライトの発生と成長をさらに抑えることができるからである。

【0051】続いて、負極に用いられる絶縁体又は半導体について説明する。本発明における絶縁体又は半導体の役割の代表的なものは次の3つである。

(1) 導電体同士を結着させる。

(2) 導電体を集電体に接着させる。

(3) 充電時に導電体表面に析出する負極活物質が、電解液と直接的に接触しないように被覆する。

【0052】特に、上記(3)の役割は重要である。その役割を果たすために、絶縁体又は半導体は、電池反応に関与するイオンより大きな間隙のある分子構造若しくは細孔を有し、電池反応に関与するイオンは透過するが充電時の負極に析出する負極活物質は透過しにくい特性を備えていることが必要である。

【0053】リチウムイオンや亜鉛イオンは 0.15 nm 程度の直径がある。したがって、前述したように、絶縁体又は半導体はこれらが通過できるように、これ以上の大きさを有する間隙、あるいは間隙と細孔を有していることが必要である。また、負極活物質の結晶が、デンドライト成長するのを防止するためには、間隙又は細孔の分布におけるピークが 100 nm 以下であることが大切である。ゆえに、間隙又は細孔の分布におけるピークは、好ましくは 0.15 nm 以上 100 nm 以下であり、より好ましくは 0.2 nm 以上 10 nm 以下である。

【0054】したがって、負極活物質保持体のマイクロポアの分布としては、 0.15 nm 以上 100 nm 以下にピークがあることが望ましい。また、 0.15 nm 以上 20 nm 以下にピークがあることが好ましく、 0.2 nm 以上 10 nm 以下にピークがあることがより好ましい。

【0055】負極活物質保持体のマイクロポアの分布は、比表面積細孔分布測定装置で計測したデータをBJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法やHK (Horvath-Kawa

11

zoe) 法によって解析できる。

【0056】また、絶縁体又は半導体は、電解質又は電解液に対して反応若しくは溶解せずに安定であることも必要である。したがって、形成された負極中の絶縁体又は半導体は、例えば高分子材料である場合には、架橋した高分子構造を有していることが望ましい。

【0057】絶縁体又は半導体は、電子とカチオンの弱い相互作用により、リチウムイオン又は亜鉛イオンを捕捉し導電体近傍に供給できる材料が好ましい。電子供与性の元素としては、不対電子、対電子、又はd電子を有するものが挙げられる。電子供与性の基としては、 π 電子が挙げられる。さらに、電子供与性の元素としては、酸素、窒素、イオウから選択される1種類又は2種類以上の元素が挙げられる。

【0058】上述した絶縁体又は半導体の具体的構造としては、例えば、大環状化合物の構造、芳香族環の構造、フッ素樹脂、エーテル結合の構造、カルボニル基を有している構造、リン原子と窒素原子による二重結合を有している構造、ガラス状の金属酸化物から構成されている構造が挙げられる。

【0059】このような構造を有する絶縁体又は半導体の具体的材料としては、例えば、大環状化合物誘導体のポリマー、芳香族炭化水素誘導体のポリマー、フッ素樹脂、シリコン樹脂、チタン樹脂、又はこれらの有機高分子が挙げられる。さらに、無機酸化物や、窒化物、炭化物、ハロゲン化物などの無機材料、又は有機高分子と無機材料の複合体なども使用できる。特に、大環状化合物誘導体のポリマー、芳香族炭化水素誘導体のポリマー、フッ素樹脂は、負極活物質としてリチウムを使用するリチウム二次電池において有効である。

【0060】また、負極を形成する導電体同士の結着を改善したり、集電体への導電体の接着を改善する為には、上述した種類の絶縁体又は半導体以外に、電池特性に影響を与えない、又は悪影響を与えない範囲で第2の絶縁体である高分子樹脂を添加してもよい。

【0061】本発明に好適に使用される大環状化合物としては、例えば、ヘテロ原子が、酸素、窒素、硫黄、リンのうち少なくとも1種類以上の原子からなり、かつ、リチウムイオンの透過を良好にする目的から、リチウムイオンの半径より大きな細孔を有する環状ポリエーテルが挙げられる。環状ポリエーテルとしては、例えば、環状ポリアミン、環状ポリチオエーテル、アザクラウンエーテル、環状チオエーテル、チオクラウンエーテル、クリプタンド、サイクラム、ノナクチン、バリオマイシン、シリコン原子を有するクラウンエーテルであるサイラクラウン、シクロデキストリン、シクロファン、フタロシアニン、ボルフィリンのうち少なくとも1種類以上の構造を有する化合物が好適に用いられる。

【0062】大環状化合物誘導体のポリマーは、上述した負極の絶縁体材として直接ポリマーとして使用する方

12

法以外に、次に示す2つの方法も有効である。

(1) 大環状化合物誘導体のモノマーを、集電体などへの塗布中又は塗布後に重合させポリマーとする。

(2) バインダーとする別の基材となるポリマーに、大環状化合物誘導体を混合させたものを集電体などに塗布した後、それぞれを架橋させて形成する。

【0063】以下、大環状化合物誘導体のポリマーを製作する場合に利用する重合反応について説明する。

【0064】大環状化合物で、末端基がカルボキシル基、アミノ基、又は水酸基であるものの縮合重合においては、カルボキシル基とアミノ基の反応の場合にはポリアミドが得られる。また、カルボキシル基と水酸基の反応の場合にはポリエステルが得られる。さらに、大環状化合物が、ビニル化合物又は大環状化合物のジエン類の場合は、ラジカル重合、カチオン重合、又はアニオン重合することにより、付加重合ポリマーが得られる。

【0065】ラジカル重合の開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルペルオキシド(BPO)、t-ブチルヒドロペルオキシドが挙げられる。

【0066】カチオン重合の開始剤としては、例えば、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $HClO_4$ 、 CCl_3CO_2H から選択される酸、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ から選択されるFriedel-Crafts触媒が挙げられる。また、芳香族環を有する大環状化合物では、上記のFriedel-Crafts触媒と酸化剤との組み合わせにより、脱水素反応によって重合を行うことができる。

【0067】アニオン重合の開始剤としては、例えば、アルカリ金属化合物や有機金属化合物が挙げられる。

【0068】上述した重合において用いる大環状化合物のモノマーとしては、例えば、クラウンエーテル／
(+) - 18-クラウン-6-テトラカルボン酸、1, 5, 9, 13, 17, 21-ヘキサチアシクロテトラコサン-3, 11, 19-トリオール、1, 5, 9, 13-テトラチアシクロヘキサデカン-3, 11-ジオール、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザシクロオクタデカン、1, 4, 10-トリオキサー-7, 13-ジアザシクロペンタデカン、6, 8-ジオキサビシクロ[3, 2, 1]オクタン-7-オンを挙げることができ、その他にジベンゾクラウンエーテル類が使用できる。

【0069】上記重合では、大環状化合物誘導体同士の重合以外に、2種類以上の大環状化合物誘導体の共重合、大環状化合物誘導体と他のモノマーの共重合も可能である。さらに、各種ポリマーに大環状化合物誘導体を置換反応にて導入して得られるポリマーも利用できる。

【0070】上述した大環状化合物誘導体のポリマーを用いて、電池を製作する場合には、電解液の溶媒に溶解

しないポリマーを選ぶか、ポリマーの架橋反応を進行させて電解液に溶解しないようにすることが必要である。

【0071】また、バインダーとする別の基材となるポリマーとしては、末端基がカルボキシル基、アミノ基、若しくは水酸基、又はビニル結合若しくはジエン結合を有する大環状化合物誘導体と、架橋剤を混合させて硬化させたものを用いてもよい。このとき、バインダーとする別の基材となるポリマーには、反応促進剤を混入しても構わない。

【0072】架橋剤としては、例えば、ジイソシアナート、ポリイソシアナートブレポリマー、ブロックイソシアナート、有機過酸化物、ポリアミン、オキシム類、ニトロソ化合物、硫黄及び硫黄化合物、セレン、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化亜鉛が挙げられる。

【0073】有機過酸化物としては、例えば、ジークミル-ベルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*t*-ブチル-ベルオキシ)ヘキサ-1, 3-ビス-(*t*-ブチル-ベルオキシ-イソプロピル)ベンゼン、1, 1-ビス-(*t*-ブチル-ベルオキシ)-3, 3, 5-トリメチル-シクロヘキサ-1, 3-ビス-(*t*-ブチル-ベルオキシ)バレレート、2, 2-ビス-(*t*-ブチル-ベルオキシ)ブタン、*t*-ブチル-ベルオキシ-ベンゼン、ビニルトリ-*t*-ブチル-ベルオキシシランが使用できる。

【0074】反応促進剤としては、例えば、グアニジン系、アルデヒド-アミン系、アルデヒド-アンモニウム系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チオ尿素系、チウラム系、ジチオカーバメート系、ザンテート系が使用できる。

【0075】バインダーポリマーを用いた他の方法としては、例えば、バインダーポリマーに大環状化合物を混合したものを塗布して、放射線、電子線、又は紫外線を照射して架橋させる方法も好ましい。

【0076】また、上述した大環状化合物の誘導体を、モノマーとして電解液に溶かして電界を印加する方法、すなわち電解重合によってポリマーを形成することも好ましい。電解重合の方法としては、例えば、ジベンゾクラウンエーテルなどのモノマーを電解液に混合させた後、正極をアノードとして電解重合することによってポリマーを作製する方法が挙げられる。

【0077】このような電解液の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネイト、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、クロロベンゼン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、又はこれらの混合液が使用できる。上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムを用いて脱水するのが好ましい。又は溶媒によっては、不活性ガス中、かつアルカリ金属共存下において、蒸留することで不純物除去と脱水を同時

に行うのがよい。

【0078】支持電解質としては、例えば、 H_2SO_4 、 HCl 、若しくは HNO_3 から選択される酸と、一価金属イオン(Li^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、 Ag^+)、テトラアンモニウムイオン(テトラブチルアンモニウムイオン: TBA^+ 、テトラエチルアンモニウムイオン: TEA^+)、ルイス酸イオン(BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^-)からなる塩と、これらの混合塩を用いる。上記の塩としては、再結晶化により精製したもの、減圧下での加熱、又は十分な脱水と脱酸素を行ったものが望ましい。

【0079】モノマーとしては、例えば、クラウンエーテル/ベンゾ-15-クラウン-5、クラウンエーテル/ベンゾ-18-クラウン-6、クラウンエーテル/*N*-フェニルアザ-15-クラウン-5、クラウンエーテル/ジベンゾ-18-クラウン-6、クラウンエーテル/ジベンゾピリディノ-18-クラウン-6、クラウンエーテル/ジベンゾ-24-クラウン-8、1, 13-ビス(8-キノリル)-1, 4, 7, 10, 13-ペンタオキサトリデカン、5, 6-ベンゾ-4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8.8.8]-ヘキサコサン、5, 6-14, 15-ジベンゾ-4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8.8.8]-ヘキサコサン、ビス[(ベンゾ-15-クラウン-5)-15-イルメチル]ビメレート、クラウンエーテル/ジベンゾ-30-クラウン-10、*N*, *N'*-ジベンジル-1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、ジリチウムフタロシアニン、4'-ニトロベンゾ-15-クラウン-5、3, 6, 9, 14-テトラチアビシクロ[9.2.1]テトラデカ-11, 13-ジエン、又はこれらの混合物が好適に用いられる。

【0080】次に、芳香族炭化水素誘導体のポリマーについて説明する。本発明において、リチウムと電荷移動錯体を形成する芳香族炭化水素誘導体としては、例えば、少なくともナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ナフタセン、ピレン、トリフェニレン、ペリレン、ピセン、ベンゾピレン、コロネン、オバレンのうち少なくとも1種類以上の誘導体が挙げられる。

【0081】本発明において、負極の絶縁体を使用する「芳香族炭化水素誘導体のポリマー」は、例えば、ビニルモノマー、アセチレン誘導体モノマー、ジカルボン酸とジアミン、ジカルボン酸とグリコール、からなるモノマーの重合又は共重合によって作製される。ビニルモノマーは、ラジカル重合又はイオン重合が可能である。アセチレン誘導体モノマーは、モリブデン又はタングステンの塩化物を触媒にした重合が可能である。ジカルボン酸とジアミン、又はジカルボン酸とグリコールは重縮合が可能である。

【0082】上記ポリマーを形成する芳香族誘導体モノマーとしては、例えば、2-ビニルナフタレン、2-ビニルピリジン、9-ビニルアントラセン、9,10-アントラセンジプロピオニック酸、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、5,12-ビス(フェニルエチニル)ナフタレン、などが使用できる。

【0083】ラジカル重合の開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ベンゾイルペルオキシド(BPO)、 t -ブチルヒドロペルオキシドが好適に用いられる。

【0084】カチオン重合の開始剤としては、例えば、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 $HClO_4$ 、若しくは CCl_3CO_2H から選択される酸、又は BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、若しくは $SnCl_4$ から選択される Friedel-Crafts 触媒が用いられる。また、芳香族環を有する大環状化合物は、上記 Friedel-Crafts 触媒と酸化剤を組み合わせた脱水素反応によって重合を行うことができる。

【0085】アニオン重合の開始剤としては、例えば、アルカリ金属化合物や有機金属化合物が用いられる。

【0086】また、上記方法以外にも、各種ポリマーの側鎖を芳香族化合物誘導体で置換することによって、芳香族基を導入したポリマーを得ることができる。さらに、モノマーを混合した電解液中で、電解重合反応を発生させることによって、芳香族化合物ポリマーを得ることも可能である。

【0087】続いて、フッ素樹脂について説明する。本発明において、負極の絶縁体に好適に用いられるフッ素樹脂としては、例えば、四フッ化エチレン-エチレン共重合体、三フッ化塩化エチレン樹脂、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂、四フッ化エチレン樹脂が挙げられる。これらのフッ素樹脂は、溶媒に溶解しないフッ素樹脂であり、その負極への使用方法としては、例えば、次の方法がある。

【0088】(1)モノマー又はオレゴマー中に導電体と空隙形成のための抽出物質とを分散させた後、集電体の表面上に塗布し、重合反応を引き起こして負極を形成する。その後、抽出物質を抽出して空隙を形成する。

(2)重合反応にて導電体と空隙形成のための抽出物質とを含むポリマー粉を形成した後、集電体の表面上に圧着して負極を形成する。その後、抽出物質を抽出して空隙を形成する。

【0089】一方、フッ素樹脂の中でもエーテル結合を有するものは、溶媒に溶解し易い。このようなフッ素樹脂を用いて、導電体と抽出物質からなる混合物に溶媒を添加した塗布材を集電体に塗布し、乾燥又は熱処理した後、成形して負極を形成してもよい。塗布材の塗布方法としては、例えば、スプレー、スクリーン印刷、コーター、ディッピング、ローラー塗布などが挙げられる。

【0090】エーテル結合を有するフッ素樹脂としては、例えば、フッ化エチレンとエーテル結合を有したビニルエーテル、ジオキソール、ジオキシン、ジオキセンから選択されるビニルモノマー、又はジエンモノマー誘導体との共重合体が挙げられる。さらに、エチレンなどのジエン化合物とフッ素化したエーテル結合を有したビニルエーテル、ジオキソール、ジオキシン、ジオキセンから選択されるビニルモノマー又はジエンモノマー誘導体との共重合体も使用することが可能である。

【0091】フッ化エチレンとしては、例えば、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビリニデン、フッ化ビニルから選択されるフッ化エチレン誘導体を用いる。エーテル結合含有のフッ化エチレン共重合体の重合方法としては、例えば、溶液、懸濁、塊状又は乳化の各重合が可能である。

【0092】開始剤としては、例えば、過酸化物、アルキルホウ素、光、又は放射線が好適に用いられる。

【0093】次に、シリコーン樹脂について説明する。本発明に好適に用いられるシリコーン樹脂としては、有機シリコン化合物が好適に用いられる。有機シリコン化合物としては、例えば、アルコキシシラン、アルキルシラン、ハロゲン化シラン、シロキサン、又はビニル基、アミノ基、エポキシ基、メタクリル基、若しくはメルカプト基を導入したシランが好適に挙げられる。また、水素変性、ビニル変性、水酸基変性、アミノ変性、カルボキシル変性、塩素変性、エポキシ変性、メタクリロキシ変性、メルカプト変性、フッ素変性、長鎖アルキル変性、若しくはフェニル変性などのポリシロキサンから形成するシリコーン樹脂、アルキレンオキシド変性シロキサンコポリマー(共重合体)、シリコーン変性コポリマー、アルコキシシラン変性ポリマー、シリコーン変性ウレタン、シリコーン変性ナイロンなどの材料も好適に使用できる。

【0094】次に、チタンポリマーについて説明する。本発明において、負極形成の絶縁体として利用できるチタンポリマーとしては有機高分子に有機チタン化合物作用したチタンポリマーが好適に用いられる。例えば、ポリカルボシラン骨格の主鎖にチタン有機化合物によって架橋結合したシリコーンポリマー、すなわちチラノポリマーが好適なものとして挙げられる。

【0095】また、チタンポリマー以外にも、例えば、各種ポリマーに有機アルミニウム化合物からなる有機金属化合物誘導体を置換反応にて導入したもの、負極形成の絶縁体として利用できる。

【0096】続いて、ポリホスファゼンについて説明する。本発明において使用可能なポリホスファゼンは、リン原子と窒素原子が交互にリン-窒素二重結合を結合したポリマーである。ポリホスファゼンは、ジクロロホスファゼン三量体を200~300℃に加熱し、開環重合して得られる。ジクロロホスファゼン三量体は、五塩化

リンと塩化アンモニウム又はアンモニアから合成される。重合時に用いられる触媒としては、例えば、安息香酸、安息香酸ナトリウム、2, 6-ジ-*p*-クレゾール、水、メタノール、エタノール、ニトロメタン、エーテル、ヘテロポリ酸、イオウ、亜鉛、スズ、ナトリウムなどが挙げられる。

【0097】また、ポリジクロロホスファゼンの塩素原子を、有機試薬又は有機金属試薬で置換することによって得られる各種ポリオルガノホスファゼンも負極の絶縁体に用いることができる。

【0098】(無機酸化物) 本発明に使用可能な無機酸化物としては、無機ガラスが好適に用いられる。無機ガラスの材料としては、例えば、シリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化ジルコニア、酸化マグネシウム、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化スズ、酸化インジウム、酸化鉄、酸化クロム、リン酸アルミニウム、リン酸鉄、リン酸珪素、又はこれらの混合物からなる金属酸化物が好適なものとして挙げられる。

【0099】上記無機ガラスの形成方法としては、ゾル-ゲル法が好適な方法の一つである。無機ガラス構造を有する膜の原料は、金属アルコキシドなどの金属有機化合物のアルコールなどの溶液に、酸あるいは塩基と水を加えて加水分解し、金属原子-酸素原子の結合を有する微粒子のコロイドを形成することにより得られる。

【0100】このコロイド溶液を塗布する方法としては、例えば、次の2つの方法が好ましい方法として挙げられる。

(1) コロイド溶液に、導電体と空隙を形成するための抽出物質を混合して、集電体などに直接塗布する方法。

(2) コロイド溶液に、モノマー、有機ポリマー、又は有機ポリマーと架橋剤を、導電体と空隙を形成するための抽出物質とを混合する時に、添加してから集電体などに塗布する方法。

【0101】コロイド溶液を塗布した後、重合又は乾燥硬化することにより負極を形成する。また、有機ポリマーを複合化することによって、クラックや剥離に対する強度を向上させることができる。

【0102】金属アルコキシド以外の金属有機化合物としては、例えば、アセチルアセトン錯塩、アルキル金属化合物、アセチルアセトン金属塩、ナフテン酸金属塩、オクチル酸金属塩も好適に使用できる。

【0103】複合化するための有機ポリマーとしては、例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリエチレングリコール、ナイロン、フッ素樹脂、シリコン樹脂が挙げられる。

【0104】ポリマーの架橋剤としては、例えば、ジイソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマー、ブロックイソシアナート、有機過酸化物、ポリアミン、オキシム類、ニトロソ化合物、硫黄及び硫黄化合物、セレ

ン、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化亜鉛が使用される。

【0105】架橋剤を用いる方法以外にも、例えば、放射線、電子線、若しくは紫外線を照射して重合する方法、又はポリマーを架橋させる方法も好ましい。

【0106】塗布方法としては、前述と同様に例えば、ディッピング、スクリーン印刷、スプレー、ロールコーティング、ロール塗布などが採用できる。上記塗布液の粘度は、塗布方法に合わせて適宜調整することが望ましい。

【0107】その他の絶縁体又は半導体材料について説明する。本発明におけるその他の絶縁体又は半導体材料としては、カルボニル基を有するポリマー、又は細孔を有する多孔構造を持たせたポリオレフィン類が挙げられる。

【0108】さらに、窒化物、炭化物、又はハロゲン化合物も、負極を構成する絶縁体として利用できる。例えば、窒化物としては、窒化シリコン、窒化チタン、窒化アルミニウム、又は窒化ホウ素が、炭化物としては、非晶質炭素、炭化シリコン、炭化チタン、炭化バナジウム、又は炭化タングステンが、ハロゲン化合物としては、フッ化リチウム、フッ化マグネシウム、フッ化ナトリウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、又は塩化リチウムが挙げられる。

【0109】(正極) 本発明における正極は、集電体、正極活物質、導電体、結着剤などから構成されたものが使用できる。例えば、正極は、正極活物質、導電体、及び結着剤などを混合したものを、集電体の表面上に成形して作製することができる。

【0110】正極に使用可能な結着剤としては、例えば、電解液が非水溶媒系の場合には、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、又はテトラフルオロエチレンポリマーのようなフッ素樹脂、電解液が水溶液系の場合には、ポリビニルアルコール、セルロース、又はポリアミドが好適に挙げられる。

【0111】正極においても負極同様、前記負極の絶縁体又は半導体を正極活物質の結着剤として使用した場合には、デンドライトによる短絡を防止する効果を更に高めることができる。さらに、正極に負極同様の空隙を導入することによって、電池反応に関与するイオンの正極活物質への拡散を容易にし、イオンの正極活物質への挿入反応で生じる膨張による集電電極からの脱離を防ぎ、結果的にはサイクル寿命を伸ばすことが可能である。空隙を正極に設ける場合の空隙率は、1%~90%の範囲が好ましく、5%~80%の範囲がより好ましい。

【0112】正極に使用する導電体としては、負極に使用する導電体と同様な材料及び形状が使用できる。

【0113】負極活物質がリチウムであるリチウム電池では、正極活物質としては、遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、リチウム-遷移金属酸化物、又はリチウム-遷

10

20

30

40

50

移金属硫化物が一般に用いられる。遷移金属酸化物や遷移金属硫化物の遷移金属元素としては、例えば、部分的にd殻あるいはf殻を有する元素であるところのSc, Y, ランタノイド, アクチノイド, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Auが挙げられる。特に、第一遷移系列金属であるTi, V, Cr, Mn, Fe, CO, Ni, Cuが好適に用いられる。

【0114】負極活物質が亜鉛であるニッケル亜鉛電池では、正極活物質としては、酸化水酸化ニッケルを用いる。

【0115】負極活物質が亜鉛である空気亜鉛電池では、正極活物質としては酸素を用い、正極は集電体と触媒と撥水材から構成されている。触媒としては、例えば、多孔質炭素、多孔質ニッケル、酸化銅が用いられる。撥水材としては、多孔質の四フッ化エチレン樹脂のようなフッ素樹脂が用いられる。

【0116】負極活物質が亜鉛である亜鉛臭素電池では、正極活物質としては臭素を用いる。

【0117】(負極及び正極の集電体)本発明における負極及び正極の集電体は、充放電時の電極反応で効率よく消費する電流を供給する役割と発生する電流を集電する役割を担っている。したがって、負極及び正極の集電体を形成する材料としては、電導度が高く、かつ、電池反応に不活性な材質が望ましい。好ましい材料としては、例えば、ニッケル、チタニウム、銅、アルミニウム、ステンレススチール、白金、パラジウム、金、亜鉛、各種合金、及び上記材料の二種以上の複合金属が挙げられる。集電体の形状としては、例えば、板状、箔状、メッシュ状、スポンジ状、繊維状、パンチングメタル、エキスパンドメタルなどの形状が採用できる。また、その外形は使用形態や電池形状によって適宜決定してよい。

【0118】(セパレータ)本発明におけるセパレータは、負極と正極との間に配され、負極と正極の短絡を防ぐ役割がある。また、電解液を保持する役割を有する場合もある。

【0119】セパレータは、リチウムイオン又は水酸イオンが移動できる細孔を有し、かつ、電解液に不溶で安定である必要がある。したがって、セパレータとしては、例えば、ガラス、ポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂、ポリアミドから形成された不織布又はマイクロポア構造を有する材料が好適に用いられる。また、微細孔を有する金属酸化物フィルム、又は金属酸化物を複合化した樹脂フィルムも使用できる。特に、多層化した構造を有する金属酸化物フィルムを使用した場合には、デンドライトが貫通しにくいので、短絡防止に効果がある。難燃材であるフッ素樹脂フィルム、又は不燃材であるガラス、若しくは金属酸化物フィルムを用いた場合に

は、より安全性を高めることができる。

【0120】(電解質)本発明における電解質の使用法としては、次の3通りが挙げられる。

(1)そのままの状態で用いる方法。

(2)溶媒に溶解した溶液として用いる方法。

(3)溶液にポリマーなどのゲル化剤を添加することによって、固定化したものとして用いる方法。

【0121】一般的には、溶媒に電解質を溶かした電解液を、多孔性のセパレータに保液させて使用する。

【0122】電解質の導電率は、25℃における値として、好ましくは $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、より好ましくは $5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上とされる。

【0123】負極活物質がリチウムであるリチウム電池では、以下に示す電解質とその溶媒が、好適に用いられる。

【0124】電解質としては、例えば、 H_2SO_4 、 HCl 、 HNO_3 などの酸、リチウムイオン(Li^+)とルイス酸イオン(BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BPh_4^- (Ph:フェニル基))からなる塩、およびこれらの混合塩が挙げられる。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンなどの陽イオンとルイス酸イオンからなる塩も使用できる。上記塩は、減圧下で加熱したりして、十分な脱水と脱酸素を行っておくことが望ましい。

【0125】電解質の溶媒としては、例えば、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、ジクロロエタン、ジエトキシエタン、1,2-ジメトキシエタン、クロロベンゼン、γ-ブチロラクトン、ジオキソラン、スルホラン、ニトロメタン、ジメチルサルファイド、ジメチルサルオキシド、ジメトキシエタン、ギ酸メチル、3-メチル-2-オキダゾリジノン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-プロピルシドノン、二酸化イオウ、塩化ホスホリル、塩化チオニル、塩化スルフルル、又はこれらの混合液が使用できる。

【0126】上記溶媒は、例えば、活性アルミナ、モレキュラーシーブ、五酸化リン、塩化カルシウムなどで脱水するか、溶媒によっては、不活性ガス中でアルカリ金属共存下で蒸留して不純物除去と脱水をも行うのがよい。

【0127】電解液の漏洩を防止するために、電解液はゲル化することが好ましい。ゲル化剤としては、電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましい。このようなポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドが用いられる。

【0128】負極活物質が亜鉛であるニッケル亜鉛電池では、以下に示す電解質が好適に用いられる。

【0129】電解質としては、例えば、アルカリ（水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなど）、又は臭化亜鉛などの塩が使用される。

【0130】電解液の漏洩を防止するために、ゲル化することが好ましい。ゲル化剤としては、電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましい。このようなポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどのポリマーや、デンプンが用いられる。

【0131】（電池の形状と構造）本発明における電池の形状としては、例えば、扁平型、円筒型、直方形型、シート型などがある。また、電池の構造としては、例えば、単層式、多層式、スパイラル式などがある。その中でも、スパイラル式円筒型の電池は、負極と正極の間にセパレータをはさんで巻くことによって電極面積を大きくすることができ、充放電時に大電流を流すことができるという特長を有する。また、直方体型の電池は、二次電池を収納する機器の収納スペースを有効利用することができるという特長を有する。

【0132】以下では、図3と図4を参照して、電池の形状と構造についてより詳細な説明を行う。図3は単層式扁平型電池の模式的断面図であり、図4はスパイラル式円筒型電池の模式的断面図を表している。

【0133】図3と図4において、300は負極集電体、301は負極活物質、302は負極、303は正極活物質、304は正極集電体、305負極端子（負極キャップ）、306は正極缶、307はセパレータ、308は正極、310は絶縁バックリング、311は絶縁板である。図3においては、正極缶306が正極集電体を兼ねている。

【0134】以下では、図3や図4に示した電池の組立方法の一例を説明する。

（1）負極活物質301と成形した正極活物質303の間に、セパレータ307を挟んで正極缶306に組み込む。

（2）電解質を注入した後、負極キャップ305と絶縁バックリング310を組み立てる。

（3）続いて負極キャップ310と正極缶306とを、かしめることによって、電池は完成する。

【0135】なお、上述したリチウム電池の場合は、材料調製及び電池の組立は、水分が十分除去された乾燥空气中、又は乾燥不活性ガス中で行うのが望ましい。

【0136】（絶縁バックリング）本発明に好適に使用される絶縁バックリングの材料としては、例えば、フッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスルホン樹脂、各種ゴムが使用できる。

【0137】絶縁バックリングの封口方法としては、図3と図4に示した絶縁バックリングからなるガasketを用いた「かしめ」以外にも、ガラス封管、接着剤、溶接、半田付けなどの方法が好適に用いられる。

【0138】（絶縁板）図4に示した絶縁板の材料としては、例えば、各種有機樹脂材料やセラミックスが用いられる。

【0139】（外缶）本発明における外缶としては、電池の正極缶306、及び負極キャップ305が挙げられる。外缶の材料としては、ステンレススチールなどの金属が好適に用いられる。特に、チタンクラッドステンレス板、銅クラッドステンレス板、ニッケルメッキ鋼板などが多用される。

【0140】図3と図4では、正極缶306が電池ケース（ハウジング）を兼ねているため、上記のステンレススチールが好ましい。ただし、正極缶と電池ケースが兼用されない場合には、電池ケースの材質としては、ステンレススチール以外にも亜鉛などの金属、ポリプロピレンなどのプラスチック、又は金属若しくはガラス繊維とプラスチックの複合材を用いてもよい。

【0141】（安全弁）本発明の電池には、電池の内圧が高まったときの安全策として、安全弁が備えられることが望ましい。図3と図4には図示されていないが、安全弁としては、例えば、ゴム、スプリング、金属ボール、圧力がかかると破れて圧力を逃がすことができる破裂箔などが使用できる。

【0142】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0143】（実施例1）本例では、図3に示した断面構造のリチウム二次電池を作製した。負極の導電体部としてアルミニウム粉を、集電電極としてはアルミニウム箔を、絶縁体としてはエーテル結合を有した粉体フッ素樹脂塗料（日本油脂社製、商品名：スーパーコナック）を、空隙を作るための溶出物質としては電解質の四フッ化ホウ酸リチウム塩を用いた。

【0144】以下では、図3を参照して、電池の各構造物の作製手順と、電池の組立について説明する。

【0145】（1）負極302の作製手順

①アルミニウム箔の表面を、5重量（wt）%水酸化カリウム水溶液でエッチング処理する。次に、表面処理されたアルミニウム箔を水洗し、アセトンとイソプロピルアルコールで負極中の水分を置換した後、減圧乾燥する。

②上記①の工程を終えたアルミニウム箔に、ペーストを塗布した後、乾燥した。さらに、その後、170℃で減圧乾燥して負極302を形成した。

【0146】ここで用いたペーストは、アルミニウム粉と粉体フッ素樹脂塗料と、空隙率50%の空隙ができる計算量の四フッ化ホウ酸リチウム塩とを混合した後、溶媒のキシレンを添加して調製したものである。

【0147】（2）正極308の作製手順

①電解二酸化マンガンと炭酸リチウムを、1：0.4の

比率で混合した後、800℃で加熱してリチウム－マンガン酸化物を調製した。

②上記①において調製したリチウム－マンガン酸化物に、アセチレンブラックの炭素粉3wt%とポリフッ化ビリニデン粉5wt%を混合した後、N－メチルピロリドンを追加した。

③負極の作製で調製したペーストを用いて、さらに希釈したフッ素樹脂のキシレン溶液作製した。

④上記②で得られた溶液と上記③で得られた溶液を、乾燥後の正極の空隙率が6%になる計算量にて混合したペーストを調製した。

⑤上記④で得られたペーストを、アルミニウム箔に塗布乾燥した後、170℃で減圧乾燥して正極308を形成した。

【0148】(3) 電解液307の作製手順

①十分に水分を除去したプロピレンカーボネート(PC)とジメトキシエタン(DME)とを、等量混合した溶媒を作製した。

②上記①で得られた溶媒に、四フッ化ホウ酸リチウム塩を1M(mol/l)溶解したものを電解液として用いた。

【0149】(4) セパレータ307の作製手順

①ポリプロピレン不織布で、ポリプロピレンの微孔セパレータをサンドイッチしたものをを用いた。

【0150】以下では、図3を参照して、電池の組立について説明する。

(5) 電池の組立

①負極302と正極308の間にセパレータ307をはさみ、チタンクラッドのステンレス材の正極缶306に挿入した。

②上記①で得られた正極缶306に、電解液307を注入した。その後、チタンクラッドのステンレス材の負極キャップ305とフッ素ゴムの絶縁バックリング310で密閉して、リチウム二次電池を形成した。

【0151】別途、上記手順で作製した負極を構成する導電体と絶縁体に対して、細孔分布を測定した。測定装置としては、QUANTACHROME社製の比表面積測定装置(商品名: AUTOSORB-1-MP)を用い、BJH法とH-K法を適応して解析した。その結果、導電体は1nm付近に、絶縁体は0.4nm付近に細孔分布のピークがあることが判明した。

【0152】以下では、作製した電池の性能評価について説明する。性能評価は、充放電サイクル試験において得られる、電池の単位体積あたりのエネルギー密度と、サイクル寿命について行った。

【0153】サイクル試験の条件は、正極活物質質量から計算される電気容量を基準として、1C(容量/時間の1倍の電流)の充放電と、30分の休憩時間からなるサイクルを1サイクルとした。電池の充放電装置として、北斗電工製HJ-106Mを使用した。なお、充放

電試験は、充電より開始し、電池容量は3回目の放電量とし、サイクル寿命は電池容量の60%を切ったサイクル回数とした。リチウム電池の場合は、充電のカットオフ電圧を4.5V、放電のカットオフ電圧を2.5Vに設定した。

【0154】(比較例1) 本例では、負極としてエッチング処理したアルミニウム箔をそのまま使用した以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0155】表1は、実施例1と比較例1で作製したリチウム二次電池の性能評価結果を示す。ただし、サイクル寿命と電池の単位重量あたりのエネルギー密度(放電容量)に関する評価結果は、比較例1の値を1として実施例1の値を示してある。

【0156】

【表1】

	実施例1	比較例1
サイクル寿命	2.8	1.0
エネルギー密度	1.21	1.0

したがって、実施例1の二次電池は、サイクル寿命が長く、かつ、高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池となることが分かった。

【0157】(実施例2) 本実施例では、負極の集電極としてはニッケル箔を、導電体としては比表面積5m²/gの超微粉体ニッケルとフレーク状ニッケルを用いて、実施例1と同様に図3に示される構造のリチウム二次電池を作製した。

【0158】(1) 負極の作製手順

①超微粉体ニッケルとフレーク状ニッケル、フッ素樹脂塗料、及び四フッ化ホウ酸リチウム塩を、比重から計算した体積比で、50:50:1の比率で混合した。

②上記①の工程を終えた混合液に、溶剤としてキシレンを追加して、粘度を調整した。

③上記②の工程を終えた溶液を、集電極のニッケル箔に塗布して、乾燥硬化させた。

④上記③の工程を終えた集電極を、アセトニトリルに浸して四フッ化ホウ酸リチウム塩を溶出除去した後、真空乾燥機で減圧乾燥して負極を作製した。

【0159】(2) 正極の作製手順

①電解二酸化マンガンと炭酸リチウムを、1:0.4の比率で混合した後、800℃で加熱してリチウム－マンガン酸化物を調製した。

②上記①において調製したリチウム－マンガン酸化物に、アセチレンブラックの炭素粉と、テトラフルオロエチレンポリマー粉を混合してペーストを作製した。

③上記②で得られたペーストを、ニッケルメッシュに加圧成形して正極を形成した。

【0160】他の点は実施例1と同様とした。別途、上記手順で作製した負極を構成する導電体と絶縁体のみの空隙率を測定した。測定装置としては、MICROMERITICS社製の PORESIZER 9320 を用いた。その結果、導電体と絶縁体のみの空隙率は、37%であった。

【0161】(比較例2)負極の作製において、四フッ化ホウ酸リチウム塩を混合しなかった点以外は実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0162】表2に、実施例2と比較例2で作製したリチウム二次電池の性能評価結果を示す。ただし、サイクル寿命と電池の単位重量当たりのエネルギー密度(放電容量)に関する評価結果は、比較例2の値を1として実施例2の値を示してある。

【0163】

【表2】

	実施例2	比較例2
サイクル寿命	1.9	1.0
エネルギー密度	1.12	1.0

以上のとおり、実施例2の構成の二次電池は、サイクル寿命が長く、かつ、高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池となることが分かった。

【0164】(実施例3)負極の集電電極としてはニッケル箔を、導電体としては天然グラファイト粉とカーボン繊維と比表面積 $3\text{ m}^2/\text{g}$ の超微粉体ニッケルの混合体を、絶縁体としては酸化チタンとポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)の焼結体を用いて、実施例1と同様に、図3に示される構成のリチウム二次電池を作製した。

【0165】(1)負極の作製手順

①テトラブトキシチタンに、イソプロピルアルコール、水、塩酸を加えた後、60℃で加温してゾル溶液を調製した。

②上記①の工程で作製したゾル溶液に、天然グラファイト粉、カーボン繊維、超微粉体ニッケル、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、及びシクロヘキサノンを加えて、混合することによりペーストを調製した。

③上記②の工程で作製したペーストを、集電電極のニッケル箔に塗布した後、乾燥した。さらに、減圧下600℃で焼成することにより負極を作製した。

【0166】他の点は実施例1と同様とした。なお、本実施例における空隙率は24%であった。

【0167】(比較例3)本例では、負極の作製において、使用する材料及び手順を以下に示すとおり変更した以外は実施例3と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0168】(1)負極の作製手順

①天然グラファイト粉、カーボン繊維、超微粉体ニッケル、及びポリフッ化ビリニデン粉を混合した後、N-メチルピロリドンを添加してペーストを調製した。

②上記の①工程で作製したペーストを、集電電極のニッケル箔に塗布した後、乾燥した。さらに、減圧下200℃で焼成することにより負極を作製した。他の点は実施例3と同様とした。

【0169】表3に、実施例3と比較例3で作製したリチウム二次電池の性能評価結果を示す。ただし、サイクル寿命と電池の単位重量当たりのエネルギー密度(放電容量)に関する評価結果は、比較例3を1として、実施例3の値を示した。

【0170】

【表3】

	実施例3	比較例3
サイクル寿命	1.7	1.0
エネルギー密度	1.24	1.0

したがって、実施例3の構成の二次電池は、サイクル寿命が長く、かつ、高いエネルギー密度を有するリチウム二次電池が得られることが分かった。

【0171】なお、実施例1～実施例3では、正極活物質として負極の性能を評価する為にいずれもリチウム-マンガン酸化物を使用した。しかし、正極活物質はこれに限定されるものでなく、リチウム-ニッケル酸化物、リチウム-コバルト酸化物など各種の正極活物質も前述したように採用できる。

【0172】また、電解液に関しても、実施例1～実施例3まで1種類のものを使用した。本発明は、前述したようにこれに限定されるものでない。

【0173】(実施例4)次に、図3に示した断面構造のニッケル亜鉛二次電池を作製した。以下では、図3を参照して、電池の各構造物の作製手順と、電池の組立について説明する。

【0174】(1)負極302の作製手順

①亜鉛粉末と酸化亜鉛粉末の混合物に、ケン化率80%のポリビニルアルコールを結着剤として入れた後、水と、アゾビスイソブチロニトリルからなるエチルアルコール溶液を加えて混練することによりペーストを作製した。

②上記の①工程で作製したペーストを、銅のパンチングメタルの両面に塗着乾燥プレスし、減圧下150℃で熱処理した後、紫外線を照射して架橋した。

③上記の②工程を終えた銅のパンチングメタルを、水に浸して洗浄することにより、未架橋のポリビニルアルコールを除去した。

④上記の③工程を終えた銅のパンチングメタルを、凍結

乾燥して空隙率17%の負極302を作製した。

【0175】(2) 正極308の作製手順

①水酸化ニッケルにニッケル粉を加えて作製した結着剤に、カルボキシメチルセルロース、及び水を加えてペーストを調製した。

②上記の①工程で作製したペーストを、ニッケルの発泡体(住友電工社製セルメット)に充填した後、乾燥、プレスすることにより正極308を作製した。

【0176】(3) 電解液307の作製手順

①30wt%水酸化カリウム水溶液に、水酸化リチウムを添加することにより電解液307を作製した。

【0177】(4) セパレータ307の作製手順

①親水処理した微孔性のポリプロピレンフィルムを、セパレータ307として用いた。

【0178】(5) 電池の組立

①負極302と正極308の間にセパレータ307をはさみ、チタンクラッドのステンレス材の正極缶306に挿入した。

②上記①で得られた正極缶306に、電解液307を注入した。その後、チタンクラッドのステンレス材の負極キャップ305とフッ素ゴムの絶縁パッキング310で密閉して、ニッケル亜鉛二次電池を形成した。

【0179】(比較例4) 本例では、負極302の作製において、未架橋のポリビニルアルコールの除去と、凍結乾燥を行わなかった点以外は実施例4と同様とした。

【0180】表4に、実施例4と比較例4で作製したニッケル亜鉛二次電池の性能評価結果を示す。なお、充電のカットオフ電圧を20V、放電のカットオフ電圧を0.9Vに設定した以外は、前記したリチウム二次電池の場合と同様の評価条件で電池特性を評価した。ただし、サイクル寿命と電池の単位重量当たりのエネルギー密度(放電容量)に関する評価結果は、比較例4を1として、実施例4の値を示してある。

【0181】

【表4】

	実施例4	比較例4
サイクル寿命	2.4	1.0
エネルギー密度	1.23	1.0

以上のとおり、実施例4の二次電池は、サイクル寿命が長く、かつ、高いエネルギー密度を有するニッケル亜鉛二次電池が得られることが分かった。

【0182】(実施例5) 負極及び正極を以下のような材料及び手順として、実施例4と同様に図3に示される構造の空気亜鉛二次電池を作製した。

【0183】(1) 負極の作製手順

①亜鉛粉末と酸化亜鉛粉末の混合物に、ケン化率99%

のポリビニルアルコールを結着剤として入れた後、水と、炭酸水素ナトリウムを加えて混練することによりペーストを作製した。

②上記の①工程で作製したペーストを、銅のパンチングメタルの両面に塗着した後、銅メッシュに加圧成形して亜鉛極板を作製した。

③上記の②工程を終えた亜鉛極板を、80℃で熱処理して発泡させた後、水洗乾燥して負極を作製した。作製した負極の空隙率は41%であった。

【0184】(2) 正極の作製手順

①アセチレンブラックに、二酸化マンガ、酸化ニッケル、酸化コバルト、及びテトラフルオロエチレンポリマー粉を混合した後、粉体フッ素樹脂塗料(日本油脂社製、製品名:スーパーコナック)5wt%のキシレン溶液を添加してペーストを作製した。

②上記の①工程で作製したペーストを、ニッケルメッキした銅メッシュに塗布した。その後、170℃で硬化してから、加圧ヒーターローラーを通して成形することにより正極を作製した。

【0185】(3) 電解液の作製手順

①28wt%水酸化カリウム水溶液に、水酸化リチウムを添加することにより電解液を作製した。

【0186】(4) セパレータの作製手順

①セロハンフィルムを、セパレータとして用いた。

【0187】(5) 電池の組立

①負極と正極の間にセロハンセパレータをはさみ、チタンクラッドのステンレス材の空気取り入れ孔付き正極缶に挿入した。

②上記①で得られた正極缶に、電解液を注入した。その後、チタンクラッドのステンレス材の負極キャップとフッ素ゴムの絶縁パッキングで密閉して、空気亜鉛二次電池を形成した。

【0188】(比較例5) 本例では、負極の作製において、炭酸水素ナトリウムの添加を行わなかった点以外は実施例5と同様にして空気亜鉛二次電池を作製した。

【0189】表5に、実施例5と比較例5で作製した空気亜鉛二次電池の性能評価結果を示す。ただし、サイクル寿命と電池の単位重量当たりのエネルギー密度(放電容量)に関する評価結果は、比較例5の値を1として、実施例5の値を示した。

【0190】

【表5】

	実施例5	比較例5
サイクル寿命	2.1	1.0
エネルギー密度	1.18	1.0

以上のように、実施例5の二次電池は、サイクル寿命が

長く、かつ、高いエネルギー密度を有する空気亜鉛二次電池となることが分かった。

【0191】（実施例6）実施例2の負極作製において四フッ化ホウ酸リチウム塩の体積比を変えて、空隙率を変えた以外は、実施例2と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

【0192】作製したリチウム二次電池を実施例2と同*

*様に評価した結果を表6に示す。なお、表6に示される評価結果のうち、サイクル寿命と電池の単位重量当たりのエネルギー密度（放電容量）に関する各評価結果は、比較例2の値を1とした場合の各評価結果の値として示してある。

【0193】

【表6】

	比較例 2	実施例 6	
空隙率 (%)	0	1 0	2 0
サイクル寿命	1. 0	1. 4	1. 6
エネルギー密度	1. 0	1. 0 7	1. 1 0

	実施例 2	実施例 6		
空隙率 (%)	3 7	8 0	9 0	9 5
サイクル寿命	1. 9	2. 0	1. 1	0. 9
エネルギー密度	1. 1 2	1. 1 1	1. 0 5	0. 7 5

【0194】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、二次電池、特に負極活物質がリチウム又は亜鉛である二次電池において、充電時に発生して性能劣化の原因となるデンドライトの成長が抑制できる。その結果、サイクル寿命が長く、かつ、エネルギー密度の高い、リチウム二次電池、ニッケル亜鉛二次電池、空気亜鉛二次電池などの作製が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の負極の一例を説明するための模式断面図である。

【図2】本発明の負極を用いた二次電池の原理的構成の一例を説明するための模式断面図である。

【図3】単層式偏平型電池の構成例を説明するための模式的部分断面図である。

【図4】スパイラル式円筒型電池の構成例を説明するための模式的部分断面図である。

【符号の説明】

1、302 負極、

2、308 正極、

3 電解液、

4 セパレータ、

5 負極端子（一極）、

6 正極端子（+極）、

30 7 ハウジング（筐体）、

100 集電体、

101 導電体、

102 絶縁体又は半導体、

103 空隙、

300 負極集電体、

301 負極活物質、

303 正極活物質、

304 正極集電体、

305 負極端子（負極キャップ）、

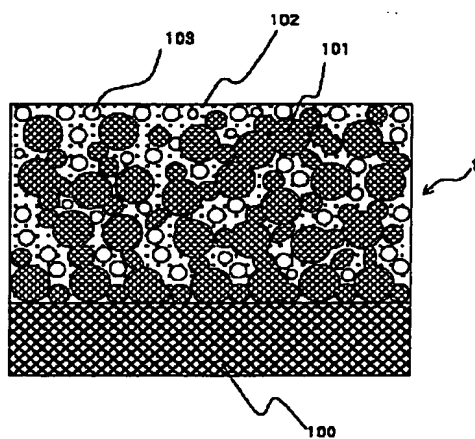
40 306 正極缶、

307 セパレータ、

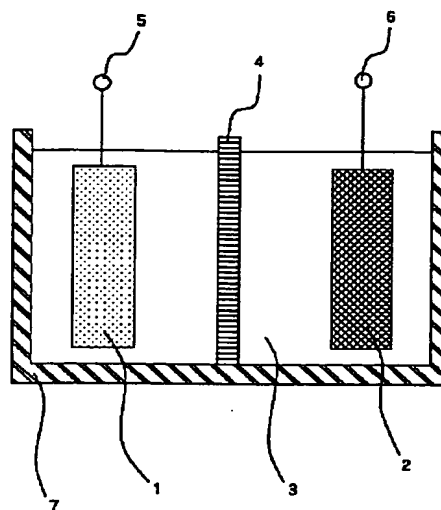
310 絶縁パッキング、

311 絶縁板。

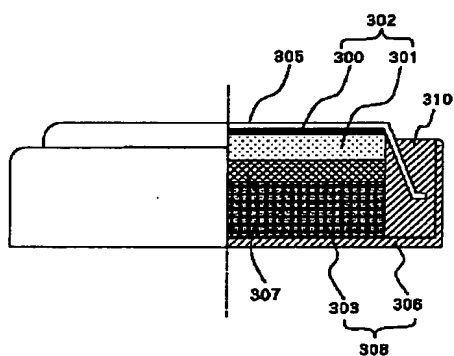
【図1】



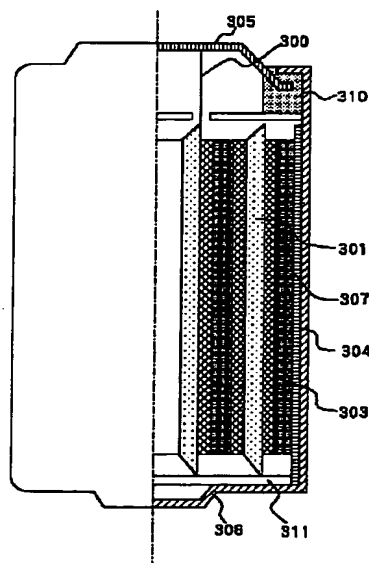
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 浅尾 昌也
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)